

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-186153

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/314			H 0 1 L 21/314	A
C 0 4 B 35/56	3 0 1		C 0 4 B 35/56	3 0 1 A
C 0 7 F 7/08			C 0 7 F 7/08	B
C 2 3 C 16/36			C 2 3 C 16/36	
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-287998
(22) 出願日 平成8年(1996)10月30日
(31) 優先権主張番号 08/550260
(32) 優先日 1995年10月30日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORA
TION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)
(72) 発明者 マーク ジョン ロボダ
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, バイン ストリート 1902
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 無定形S I N C被膜を蒸着する方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素、炭素及び窒素を含む無定形シラン被膜を与える新規な化学蒸着法を提供する。

【解決手段】 有機ケイ素物質及び窒素源を含む反応性ガス混合物を、被覆されるべき基体を含む蒸着室中に導入し、反応を起こさせて被膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のことを含むケイ素、炭素及び窒素を含む無定形の被膜を基体上に蒸着する方法：基体を含む蒸着室中に有機ケイ素物質及び窒素源を含む反応性ガス混合物を導入し；そして前記反応性ガス混合物を反応させてケイ素、炭素及び窒素を含む無定形被膜を形成すること。

【請求項2】 前記有機ケイ素物質が、メチルシラン、ジメチルシラン及びトリメチルシランからなる群から選ばれる請求項の方法。

【請求項3】 前記窒素源が窒素及びアンモニアからなる群から選ばれる請求項1又は2の方法。

【請求項4】 前記反応性ガス混合物がキャリアーガスをも含む請求項1～3のいずれかの方法。

【請求項5】 前記反応性ガス混合物を100～1000℃の範囲の高温に曝すことにより反応させる請求項1～4のいずれかの方法。

【請求項6】 前記反応性ガス混合物を無線周波数エネルギー及びマイクロ波エネルギーからなる群から選ばれるプラズマに曝すことにより反応させる請求項1～4のいずれかの方法。

【請求項7】 前記基体がエレクトロニクス装置を含む請求項1～6の方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかの方法で得ることのできる被覆された基体。

【請求項9】 請求項1に記載された方法で得ることができ、式 $Si_xC_yN_z$ （ここに、 $x/(y+z)$ は0.8～1.2であり、 y は0.01～0.99であり、 z は0.99～0.01である、無定形被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機ケイ素物質及び窒素源からの、ケイ素、炭素及び窒素を含む被膜の蒸着に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ケイ素含有被膜を蒸着する多数の方法が当技術分野で知られており、現在工業上使用されている。例えば、シラン（例えば、 SiH_4 ： H_2SiCl_2 等）及び窒素源（例えば、窒素、アンモニア等）の化学蒸着により窒化ケイ素被膜を蒸着させ得ることが知られている。これらの被膜はエレクトロニクス産業において保護被膜又は誘電性被膜として価値のあるものと教えられている。しかしながら、そのような方法はそれら被膜に炭素を含んでいない。

【0003】同様に、シラン（例えば、 SiH_4 ： H_2SiCl_2 等）及び炭素源（例えば、メタン、エタン等）の化学蒸着により炭化ケイ素被膜を蒸着させ得ることが知られている。これらの被膜も、エレクトロニクス産業においてバリヤとして有用である。しかしながら、

そのような方法は、それら被膜に窒素を含んでいない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、意外にも、ガス状有機ケイ素物質を窒素源と共に使用して、ケイ素、炭素及び窒素を含む被膜を形成することができることを見いだした。

【0005】本発明は、ケイ素、炭素及び窒素を含む無定形被膜を基体上に蒸着する方法を提供する。この方法は、有機ケイ素物質及び窒素源を含む反応性ガス状混合物を、基体を含む蒸着室中に導入することを含む。次いで、この反応性ガス混合物に反応を起こさせ、ケイ素、炭素及び窒素を含む無定形被膜を形成する。

【0006】本発明は、ガス状有機ケイ素物質を用いてケイ素、炭素及び窒素を含む無定形の被膜、種々の基体の上に形成することができるという、本発明者等の意外な発見に基づく。これら被膜は、優れた諸性質を持っており、これらが、これら被膜を、エレクトロニクス装置のような基体の上の保護層及び誘電層として価値あるものとしている。例えば、これら被膜は異常に硬く、ダイヤモンドの硬さに近い。加えて、これらフィルムの熱膨張率はダイヤモンドのそれよりも高いから、これらフィルムはケイ素基体に適用されたときクラックが入りにくい。更に、本発明方法は潜在的な危険物であるシランの必要性を排除するので先行技術よりも有利である。

【0007】本発明に使用される有機ケイ素物質は、 $Si-C$ 結合を有し、500℃以下の温度でガス状であり、エネルギーを加えると望みの被膜にケイ素と炭素を加えるどんな物質であってもよい。特別な物質の例を挙げると、有機置換基を有するシラン（例えば、アルキルシラン、例えばメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン）、有機置換基を有するジシラン（例えば、ヘキサメチルジシラン）、有機置換基を有するトリシラン（例えば、オクタメチルトリシラン）、有機置換基を有する低分子量ポリシラン（例えば、ジメチルポリシラン）、低分子量ポリカルボシラン、並びに米国特許No. 5011706に記載されたケイ素含有シクロアルカン、例えばシラシクロブタン及びジシラシクロブタンがある。メチルシラン、ジメチルシラン及びトリメチルシランからなる群から選ばれる有機ケイ素物を使用するのが好ましく、トリメチルシランを使用するのが特に好ましい。

【0008】本発明に使用される窒素源は、500℃以下の温度でガス状であり、エネルギーを加えると望みの被膜に窒素を加えるどんな物質であってもよい。そのような物質の例としては、窒素、メチルアミンのような第一アミン、ジメチルアミンのような第二アミン及びトリメチルアミンのような第三アミンを含むアミン、並びにアンモニアがある。窒素及び／又はアンモニアを使用することが特に好ましい。

【0009】当然に、他の物質も、この反応性ガス混合

3

物に含められる。これらは、例えば、ヘリウム又はアルゴンのようなキャリアーガス；ホスフィン又はボランのようなドーパント；フッ素のようなハロゲン；及び前記被膜に望みの性質を与える他の全てのガスを含む。

【0010】本発明によれば、前記反応性ガス混合物は、被覆されるべき基体を含む蒸着室中に導入される。必要ならば、前記有機ケイ素物質及び／又は窒素源は、前記室中に入れるためにガス状に変換するために、加熱され及び／又はバキュームクリエート (vacuum create) されてもよい。熱が必要ならば、前記物質は、反応を困難にするのを防ぐために500℃よりも高い温度に加熱すべきでない。

【0011】ガスは、前記室に望みのどんな方法で導入してもよい。例えば、これらガスは前記室に入れる前に混合してもよいし、これに代えて、これら物質を連続的に又は別々の入口から入れてもよい。同様に、これらガスは室に導入した後反応を起こさせ（静的）、又はこれに代えて、ガス状物質の連続的流れを導入し、この室から除いてもよい。

【0012】有機ケイ素物質、窒素源及びもしあれば本発明に使用される他のいずれかのガス成分の量は、望みの被膜を蒸着させるに充分なものである。これは、望みの被膜の厚さ、望みの成長速度及び被膜の望みの化学量論のようなファクターに依存して広い範囲に亘って変化する。一般に、前記有機ケイ素物質は1～90容量%で存在し、窒素源は1～90容量%の量で存在する。

【0013】概して、反応性ガスはキャリアー中に容量濃度で75%以下に希釈される。一般には前記有機ケイ素物質は1～30容量%で使用され；窒素源は1～50容量%で使用され；そしてキャリアーは20～98容量%の範囲で使用される。

【0014】次いで、前記反応性ガス混合物を反応させて、基体上に被膜を蒸着させる。ガス状種の反応は、当技術分野で周知であり、どんな従来の化学蒸着 (CVD) 法もここでは使用できる。例えば、単純な熱蒸着、光熱蒸着、プラズマエンハンスド (plasma enhanced) 化学蒸着 (PECVD)、電子サイクロトロン共鳴 (ECR)、ジェット (jet) 蒸着、又は何らかの類似の方法を用いることができる。これらの方法は蒸発した種にエネルギー（熱、プラズマ、等）を加えて望みの反応を引き起こすことを含む。

【0015】熱蒸着においては、反応性ガス混合物の流れを熱せられた基体上に通過させることにより、被膜が蒸着される。反応性ガス混合物が熱い表面に接触すると、それは反応し、被膜を蒸着させる。100～1000℃の範囲の基体温度は、望みの厚さに依存して、数分ないし数時間の内にこれら被膜を形成するに充分である。

【0016】PECVDにおいて、反応性ガス混合物はそれをプラズマ場に通すことにより反応させられる。そ

4

れによって形成された反応種は、次いで、基体に集中され、容易にくっつく。この方法の熱CVDに対する利点は、比較的低い基体温度が使用できることである。例えば、基体温度20～600℃が機能する。

【0017】そのようなプロセスで使用されるプラズマは、放電、無線周波数又はマイクロウェーブ範囲の電磁界、レーザー又は粒子ビームのような種々の源から引き出されるエネルギーを含む。殆どのプラズマ蒸着プロセスにおいて概して好ましいのは、中くらいの出力密度 (0.1～5ワット/cm²) での無線周波数 (10kHz～10² kHz) 又はマイクロ波 (0.1～10GHz) のエネルギーを使用することである。しかしながら、特定の周波数、出力及び圧力は、一般に、その装置に合わせられる。

【0018】この蒸着の機構は明らかに理解されていないが、反応性ガス混合物にエネルギーを加えると、分子の解離と再配列が起こり、ケイ素-炭素、ケイ素-窒素及び／又は炭素-窒素結合が基体上に形成されると推定される。この被膜の化学量論は、一般にSi_xC_yN_zであり、ここに、x/(y+z)は0.8～1.2であり、yは0.01～0.99であり、zは0.99～0.01である。好ましくは、yは0.1～0.9であり、zは0.9～0.1である。この被膜は0～40原子%の量の水素をも含むうる。

【0019】本発明のプロセスは広い範囲の種々の厚さで望みの被膜を蒸着する。例えば、分子から2～3μm超までの範囲の被膜が可能である。この被膜は機械的に硬く、高いモジュラスを持ち、優れた機械的バリアである。そのようなものとして、それらは、広範な種類のエレクトロニクス装置又はエレクトロニクス回路、例えばシリコンベースの装置、ガリウム砒素ベースの装置、焦点面アレイ、光電子装置、光起電力セル及び光学装置、並びに非エレクトロニクス材料、例えばバイト、ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックに有用である。

【0020】これらの被膜は、他の被膜、例えばSiO₂被膜、SiO₂/変性セラミック酸化物層、ケイ素含有被膜、ケイ素炭素含有被膜、ケイ素窒素含有被膜、ケイ素窒素炭素含有被膜、ケイ素酸素窒素含有被膜及び／又はダイヤモンド様炭素被膜によって被覆されていてもよい。そのような被膜及びそれらの蒸着の機構は当技術分野にて公知である。多数のことが米国特許No. 4973526に記載されている。

【0021】

【実施例】

(例1) 基体としてシリコンウェーハを使用して、以下の反応性ガスを、容量結合平行板 (capacitively coupled parallel plate) PECVD装置に導入した。以下の一連のパラメーターを用いて幾つかの被膜を蒸着した：

【0022】

ウェーハー温度	250℃
圧力	200 Pa
上方電極に印加された高周波電力	100 W
全ガス流	960 sccm
トリメチルシラン	6 sccm
N ₂ 中10%のアンモニア	180~300 sccm
ヘリウム	600~775 sccm

【0023】得られたフィルムのFTIR（フーリエ変換赤外分光分析）データは、N-H結合を表す3400 cm⁻¹でのバンド、C-H結合を表す2900 cm⁻¹でのバンド、Si-H結合を表す2100 cm⁻¹でのバンド、C-N結合を表す1600 cm⁻¹でのバンド、及びSi-N結合を表す850 cm⁻¹でのバンドを示す。

【0024】この被膜は圧縮応力約250 MPaであり、これは種々のガス濃度の範囲に亘って比較的一定に保たれた。応力対温度の測定は、25~250℃の範囲に亘ってケイ素よりも大きな熱膨張率を示し、応力対*

*温度曲線においてヒステリシスの度合いは非常に小さいことが観察された。

【0025】（例2）（比較例：Si-N被膜）

基体としてシリコンウェーハーを使用して、以下の反応性ガスを、容量結合平行板（capacitively coupled parallel plate）PECVD装置に導入した。以下の一連のパラメーターを用いて幾つかの被膜を蒸着した：

【0026】

ウェーハー温度	250℃
圧力	200 Pa
上方電極に印加された高周波電力	100 W
全ガス流	960 sccm
トリメチルシラン	60 sccm
N ₂ 中10%のアンモニア	180~300 sccm
ヘリウム	600~775 sccm

【0027】得られたフィルムのFTIRデータは、N-H結合を表す3400 cm⁻¹でのバンド、Si-H結合を表す2100 cm⁻¹でのバンド、及びSi-N結合を表す850 cm⁻¹でのバンドを示す。

【0028】この被膜の応力は約200 MPa弱（引

張り）~200 MPa強（圧縮）に亘って変化した。応力対温度の測定は、25~250℃の範囲に亘ってケイ素よりも小さな熱膨張率を示し、応力対温度曲線においてヒステリシスの度合いは非常に小さいことが観察された。